

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-017066

(43)Date of publication of application : 20.01.1989

(51)Int.Cl.

G03G 5/06

(21)Application number : 62-173640

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 10.07.1987

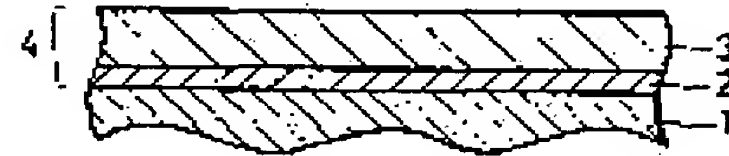
(72)Inventor : FUJIMAKI YOSHIHIDE
TAKEUCHI SHIGEKI

(54) PHOTSENSITIVE BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance sensitivity, electric chargeability, and potential stability by incorporating a specified phthalocyanine compound as an organic carrier generating material in a carrier generating layer constituting a photoconductive layer.

CONSTITUTION: The carrier generating layer 2 contains titanyl phthalocyanine having principal peaks at Bragg angles 2θ of $9.5 \pm 0.2^\circ$ C, $0.7 \pm 0.2^\circ$ C, $11.7 \pm 0.2^\circ$ C, $15.0 \pm 0.2^\circ$ C, $23.5 \pm 0.2^\circ$ C, $24.1 \pm 0.2^\circ$ C, and $27.3 \pm 0.2^\circ$ C in the case of using the CuK α characteristic X-ray of 1.541 \AA wavelength. The photosensitive layer 4 is obtained by laminating the carrier generating layer 2 and a carrier transfer layer 3. This titanyl phthalocyanine has a crystal form quite different from the β -type titanyl phthalocyanine, thus permitting sensitivity, potential stability, and chargeability to be enhanced.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-17066

⑮ Int. Cl.

G 03 G 5/06

識別記号

3 7 1

庁内整理番号

7381-2H

⑬ 公開 昭和64年(1989)1月20日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全17頁)

⑭ 発明の名称 感光体

⑯ 特 願 昭62-173640

⑰ 出 願 昭62(1987)7月10日

⑱ 発 明 者 藤 巻 義 英 東京都八王子市石川町2970番地 小西六写真工業株式会社
内

⑲ 発 明 者 竹 内 茂 樹 東京都八王子市石川町2970番地 小西六写真工業株式会社
内

⑳ 出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 達 坂 宏

明 細 書

I. 発明の名称

感光体

II. 特許請求の範囲

1. CuK α 特性X線(波長1.541 Å)に対する
ブラッグ角 2θ の主要ピークが少なくとも9.5度
 ± 0.2 度、9.7度 ± 0.2 度、11.7度 ± 0.2 度、
15.0度 ± 0.2 度、23.5度 ± 0.2 度、24.1度 ± 0.2 度、
及び27.3度 ± 0.2 度にあるチタニルフタロシアニ
ンを含む感光体。

III. 発明の詳細な説明

イ. 産業上の利用分野

本発明は感光体、例えば電子写真用感光体に関
し、特にプリンタ、複写機等に使用されかつ可視
光より長波長光、半導体レーザー光に対して高感
度を示す感光体に関するものである。

ロ. 従来技術

従来、可視光に光感度を有する電子写真感光体
は複写機、プリンター等に広く使用されている。

このような電子写真感光体としては、セレン、酸
化亜鉛、硫化カドミウム等の無機光導電物質を主
成分とする感光層を設けた無機感光体が広く使用
されている。しかしながら、このような無機感
光体は複写機等の電子写真感光体として要求され
る光感度、熱安定性、耐湿性、耐久性等の特性に
おいて必ずしも満足できるものではない。例え
ば、セレンは熱や手で触ったときの指紋の汚れ等
により結晶化するため、電子写真感光体としての
上記特性が劣化し易い。また硫化カドミウムを
用いた電子写真感光体は耐湿度性、耐久性に劣り、
また酸化亜鉛を用いた電子写真感光体は耐久性に
問題がある。また、セレン、硫化カドミウムの
電子写真感光体は製造上、取扱い上の制約が大き
いという欠点もある。

このような無機光導電性物質の問題点を改善す
るために、種々の有機の光導電性物質を電子写真
感光体の感光層に使用することが試みられ、近年
活発に研究、開発が行なわれている。例えば、
特公昭50-10496号公報には、ポリ-Nビニルカ

ルバゾールと2, 4, 7-トリニトロ-9-フルオレノンを含む感光層を有する有機感光体が記載されている。しかし、この感光体も感度及び耐久性において十分でない。そのため、感光層を二層に分けてキャリア発生層とキャリア輸送層を別々に構成し、それぞれにキャリア発生物質、キャリア輸送物質を含むさせた機能分離型の電子写真感光体が開発された。これは、キャリア発生機能とキャリア輸送機能を異なる物質に個別に分担させることができるため、各機能を発揮する物質を広い範囲のものから選択することができるので、任意の特性を有する電子写真感光体を比較的容易に得られる。そのため、感度が高く、耐久性の大きい有機感光体が得られることが期待されている。

このような機能分離型の電子写真感光体のキャリア発生層に有効なキャリア発生物質としては、従来数多くの物質が提案されている。無機物質を用いる例としては、例えば特公昭43-16198号公報に記載されているように無定形セレンが挙げ

られる。この無定形セレンを含むキャリア発生層は有機キャリア輸送物質を含むキャリア輸送層と組み合わされて使用される。しかし、この無定形セレンからなるキャリア発生層は、上記したように熱等により結晶化してその特性が劣化するという問題点がある。また、有機物質を上記のキャリア発生物質として用いる例としては、有機染料や有機顔料が挙げられる。例えば、ビスアゾ化合物を含む感光層を有するものとしては、特開昭47-37543号公報、特開昭55-22834号公報、特開昭54-79632号公報、特開昭56-116040号公報等によりすでに知られている。

しかしながら、これらの公知のビスアゾ化合物は短波長若しくは中波長域では比較的良好な感度を示すが、長波長域での感度が低く、高信頼性の期待される半導体レーザー光源を用いるレーザープリンタに用いることは困難であった。

現在、半導体レーザーとして広範に用いられているガリウム-アルミニウム-ヒ素(Ga・Al・As)系発光素子は、発振波長が750nm程度以上

である。このような長波長光に高感度の電子写真感光体を得るために、従来数多くの検討がなされてきた。例えば、可視光領域に高感度を有するSe、CdS等の感光材料に新たに長波長化するための増感剤を添加する方法が考えられたが、Se、CdSは上記したように温度、湿度等に対する耐環境性が十分でなく、まだ問題がある。また、多数知られている有機系光導電材料も、上記したようにその感度が通常700nm以下の可視光領域に限定され、これより長波長域に十分な感度を有する材料は少ない。

これらのうちで、有機系光導電材料の一つであるフタロシアニン系化合物は、他のものに比べ感光域が長波長域に拡大していることが知られている。これらの光導電性を示すフタロシアニン系化合物としては例えば特開昭61-239248号公報に記載されている α 型チタニルフタロシアニンが挙げられる。この α 型チタニルフタロシアニンは、第2図に示すように、CuK α 1.541ÅのX線に対するブラッグ角度は、7.5、12.3、16.3、25.3、

28.7にピークを有する。しかし、この α 型チタニルフタロシアニンは感度が低く、繰り返し使用に対する電位安定性が劣っており、反転現像を用いる電子写真プロセスでは、地カブリを起し易いなどの問題がある。また、帯電能が劣る為、十分な画像濃度が得難い。

ハ. 発明の目的

以上のように、長波長域に感度を有する有機キャリア発生物質としてはフタロシアニン化合物が挙げられるが、 α 型チタニルフタロシアニンはその製造法、電子写真感光体として繰り返し使用されたときの電位安定性に問題点がある。

従って、本発明の第1の目的は、特に600nm以上の波長光に対して高い感度を有するチタニルフタロシアニンを用いた感光体を提供することにある。

本発明の第2の目的は、繰り返し使用による電位安定性の高い感光体を提供することにある。

本発明の第3の目的は、帯電能にすぐれた感光体を提供することにある。

本発明の第4の目的は、反転現像プロセスに最適な感光体を提供することにある。

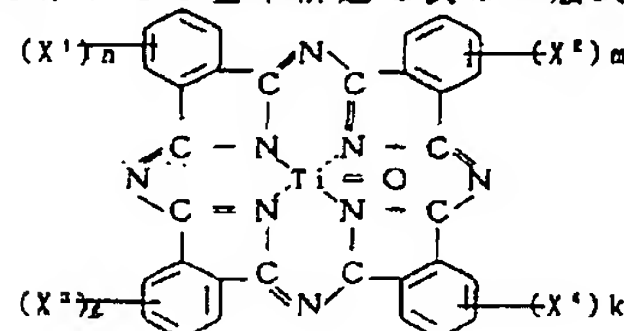
ニ. 発明の構成及びその作用効果

即ち、本発明はCuK α 特性X線(波長1.541 Å)に対するブラッグ角 2θ の主要ピークが少なくとも9.5度 \pm 0.2度、9.7度 \pm 0.2度、11.7度 \pm 0.2度、15.0度 \pm 0.2度、23.5度 \pm 0.2度、24.1度 \pm 0.2度、及び27.3度 \pm 0.2度にあるチタニルフタロシアニンを含有する感光体に係るものである。

本発明によるチタニルフタロシアニンは、機能分離型の電子写真感光体として使用されるときは、キャリア発生物質として使用され、キャリア輸送物質と組み合わせられて感光体を構成する。この本発明によるチタニルフタロシアニンは、既述した α 型チタニルフタロシアニンとは異なるものであって、第1図に示すように、CuK α 1.541 ÅのX線に対するブラッグ角度(誤差 $2\theta \pm 0.2$ 度)が9.5、9.7、11.7、15.0、23.5、24.1、27.3に主要なピークを有するX線回折スペクトルを有している。 α 型チタニルフタロシアニンのCuK α

1.541 ÅのX線に対するブラッグ角度は上記したように7.5、12.3、16.3、25.3、28.7であるので、 α 型とは全く異なる結晶形を有する。

なお、本発明によるチタニルフタロシアニンは上記の如くに従来にはない独得のスペクトルを呈するが、その基本構造は次の一般式で表わされる。



(但し、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 はCl又はBrを表わし、 n 、 m 、 l 、 k は0~4の整数を表わす。)

また、上記のX線回折スペクトルは次の条件で測定したもの(以下同様)である。

X線管球	Cu
電圧	40.0 KV
電流	100.0 mA
スタート角度	6.00 deg.

ストップ角度	35.00 deg.
ステップ角度	0.020 deg.
測定時間	0.50 sec.

本発明によるチタニルフタロシアニンの製造方法を例示的に説明する。

まず、例えば四塩化チタンとフタロジニトリルとを α -クロロナフタレン溶媒中で反応させ、これによって得られるジクロロチタニウムフタロシアニン($TiCl_2Pc$)をアンモニア水等で加水分解することにより、 α 型チタニルフタロシアニンを得る。これは、引き続いて、2-エトキシエタノール、ジグリム、ジオキサソ、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ピリジン、モルホリン等の電子供与性の溶媒で処理することが好ましい。

次に、この α 型チタニルフタロシアニンを50~180℃、好ましくは60~130℃の温度において結晶変換するのに十分な時間攪拌もしくは機械的歪力をもってミリングし、本発明のチタニルフタロシアニンが製造される。

なお、上記の α 型チタニルフタロシアニンの別の作製方法としては、 $TiCl_2Pc$ を望ましくは5℃以下で硫酸に一度溶解もしくは硫酸塩にしたものを水または氷水中に注ぎ、再析出もしくは加水分解し、 α 型チタニルフタロシアニンが得られる。

上記のようにして得られたチタニルフタロシアニンは、乾燥状態で用いることが好ましいが、水ペースト状のものを用いることもできる。攪拌、混練の分散媒としては通常顔料の分散や乳化混合等に用いられるものでよく、例えばガラスビーズ、スチールビーズ、アルミナビーズ、フリット石が挙げられる。しかし、分散媒は必ずしも必要としない。磨砕助剤としては通常顔料の磨砕助剤として用いられているものでよく、例えば、食塩、重炭酸ソーダ、ほう硝等が挙げられる。しかし、この磨砕助剤も必ずしも必要としない。

攪拌、混練、磨砕時に溶媒を必要とする場合には、攪拌混練時の温度において液状のものでよく、例えば、アルコール系溶媒、すなわちグリセリン、

エチレングリコール、ジエチレングリコールもしくはポリエチレングリコール系溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のセロソルブ系溶剤、ケトン系溶剤、エステルケトン系溶剤等の群から1種類以上選択することが好ましい。

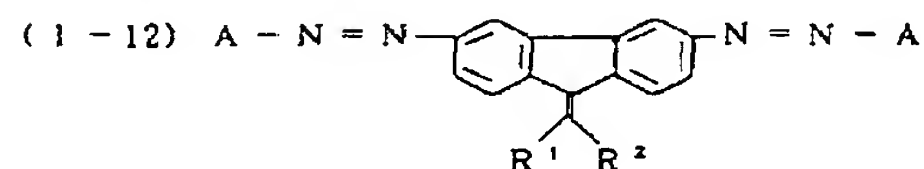
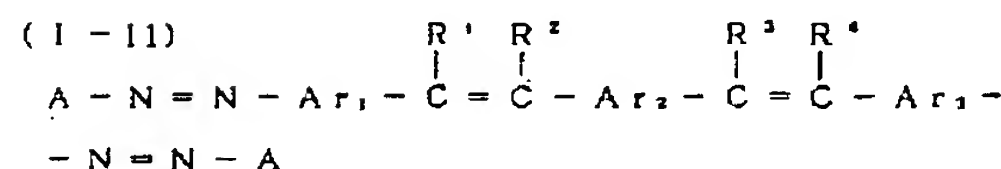
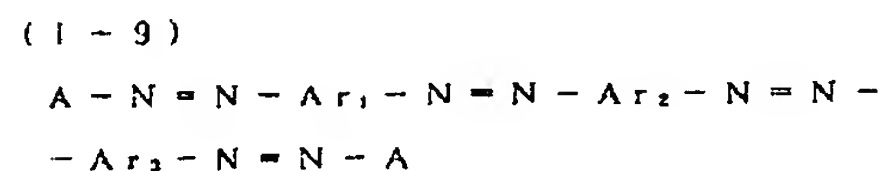
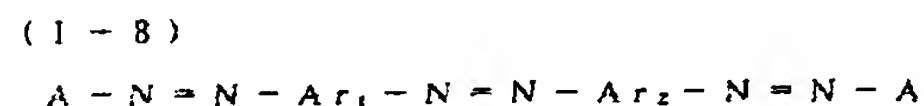
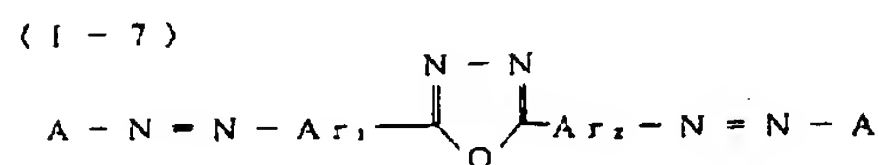
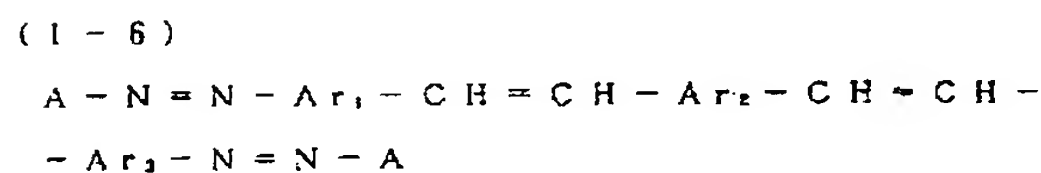
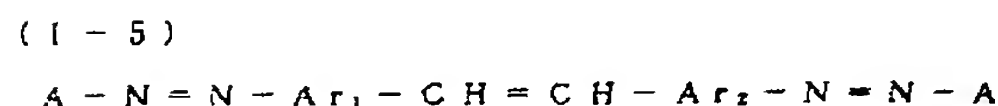
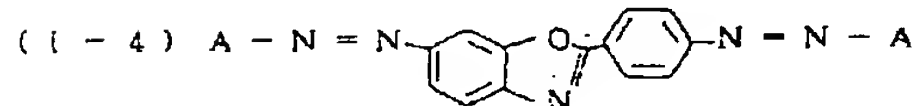
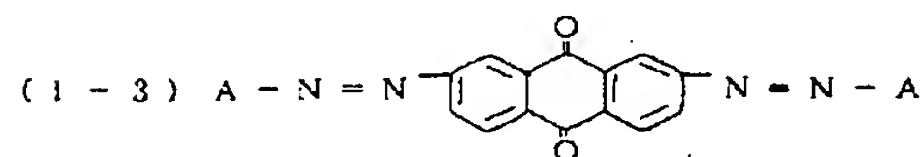
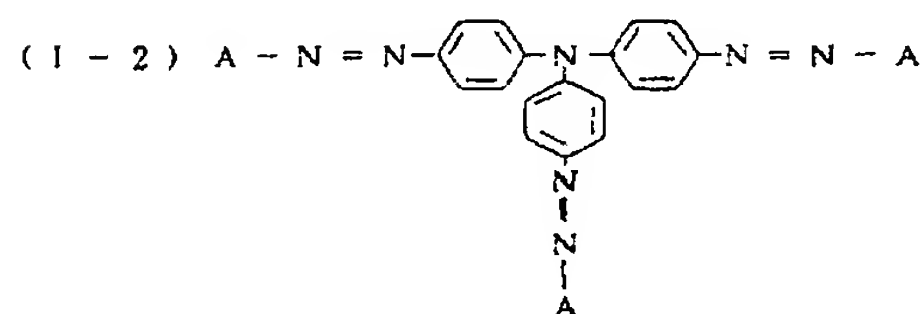
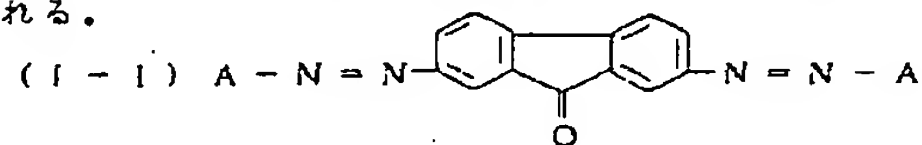
結晶転移工程において使用される装置として代表的なものを挙げると、一般的な攪拌装置、例えば、ホモミキサー、ディスパーザー、アジター、スクーラーあるいはニーダー、パンバリーミキサー、ボールミル、サンドミル、アトライター等がある。

結晶転移工程における温度範囲は50～180℃、好ましくは60～130℃の温度範囲内に行なう。また、通常の結晶転移工程におけると同様に、結晶核を用いることも有効である。

本発明では、上記チタニルフタロシアニンのほかにさらに他のキャリア発生物質を併用しても良い。併用できるキャリア発生物質としては、例えばα型、β型、γ型、X型、τ型、τ'型、η

型、η'型のチタニル又は無金属フタロシアニンが挙げられる。また、上記以外のフタロシアニン顔料、アゾ顔料、アントラキノン顔料、ペリレン顔料、多環キノロン顔料、スクアリック酸メチン顔料等が挙げられる。

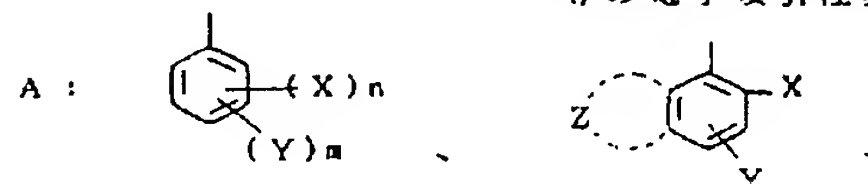
アゾ顔料としては、例えば以下のものが挙げられる。

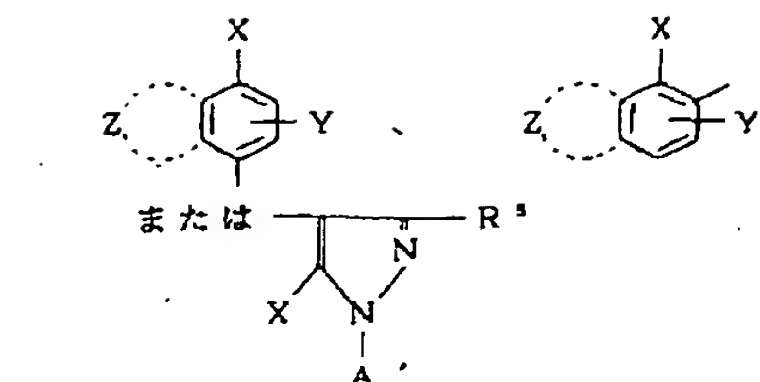


(但、この一般式中、

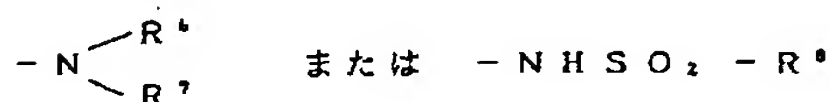
Ar_1 、 Ar_2 及び Ar_3 ：それぞれ、置換若しくは未置換の炭素環式芳香族環基、

R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 ：それぞれ、電子吸引性基又は水素原子であって、 $R^1 \sim R^4$ の少なくとも1つはシアノ基等の電子吸引性基、





(Xは、ヒドロキシ基、



(但、 R^4 及び R^5 はそれぞれ、水素原子又は置換若しくは未置換のアルキル基、 R^6 は置換若しくは未置換のアルキル基または置換若しくは未置換のアリール基)、

Yは、水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは未置換のアルキル基、アルコキシ基、カルボキシル基、スルホ基、置換若しくは未置換のカルバモイル基または置換若しくは未置換のスルファモイ

ル基(但、mが2以上のときは、互いに異なる基であってもよい。)、

Zは、置換若しくは未置換の炭素環式芳香族環または置換若しくは未置換の複素環式芳香族環を構成するに必要な原子群、

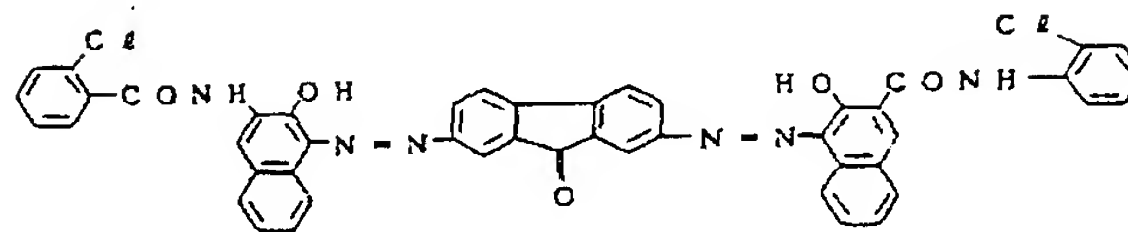
R^3 は、水素原子、置換若しくは未置換のアミノ基、置換若しくは未置換のカルバモイル基、カルボキシル基またはそのエステル基、

A'は、置換若しくは未置換のアリール基、

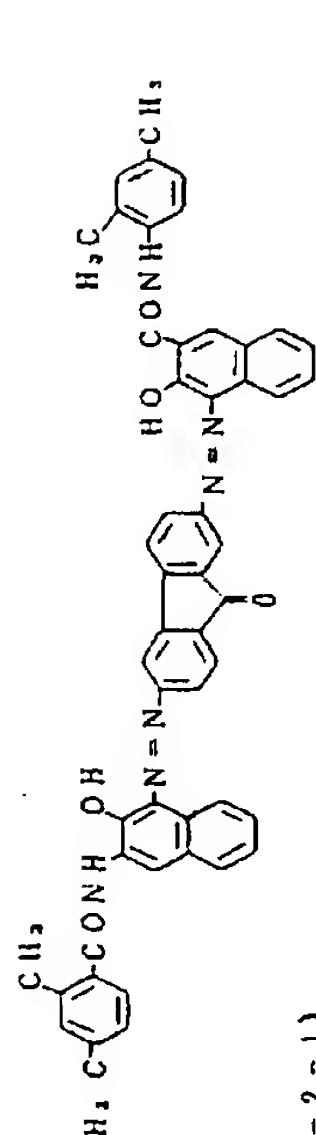
nは、1または2の整数、

mは、0~4の整数である。))

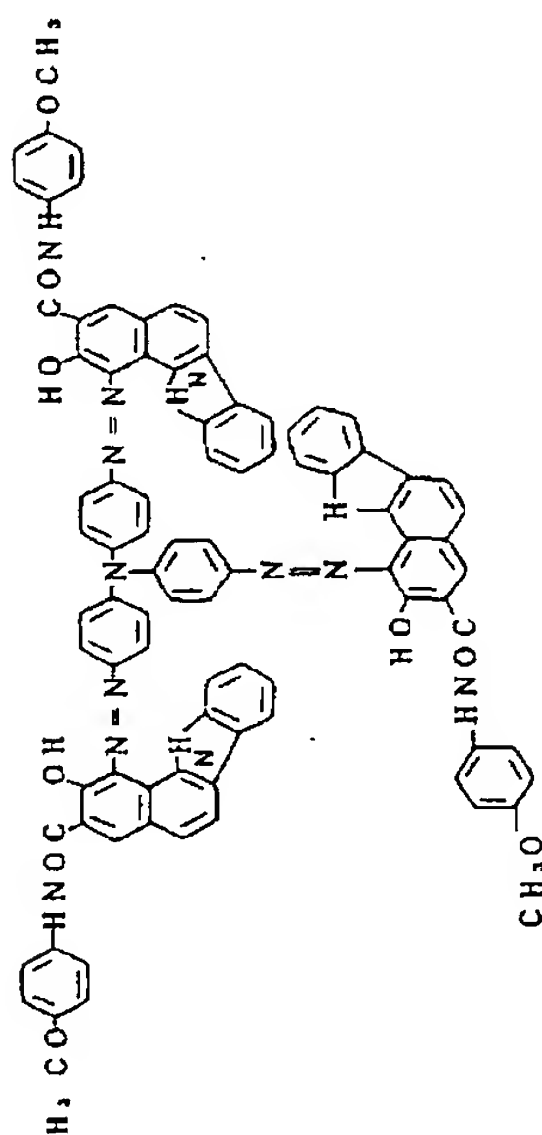
(1-1-1)



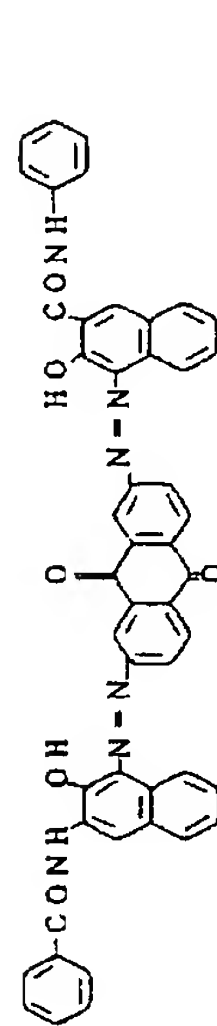
(1-1-2)



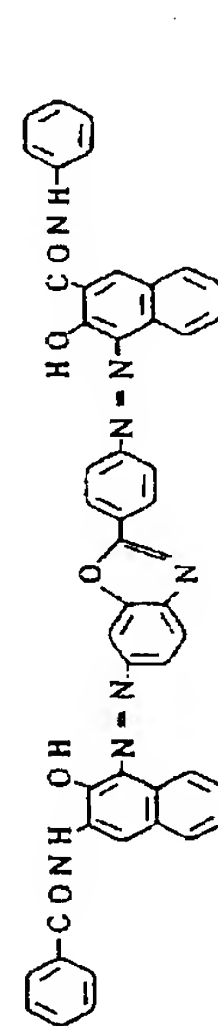
(1-2-1)



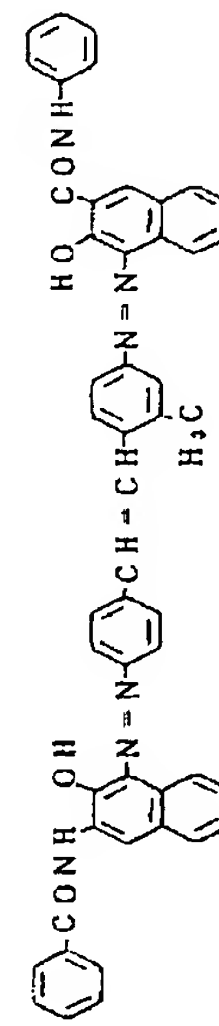
(1-3-1)

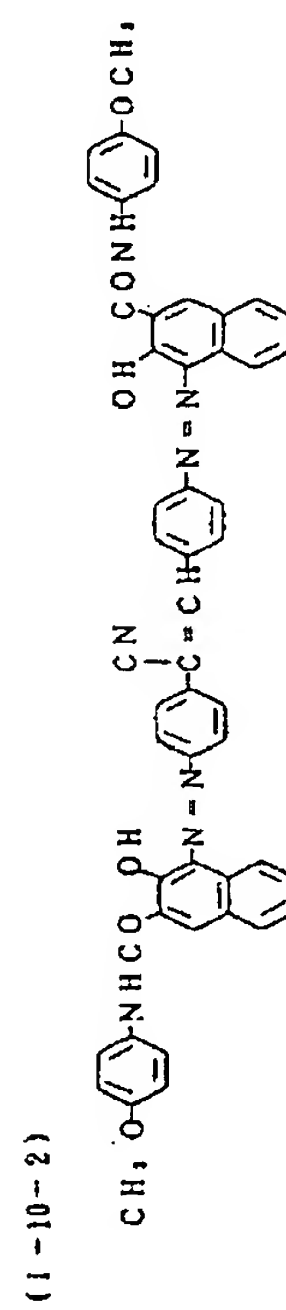
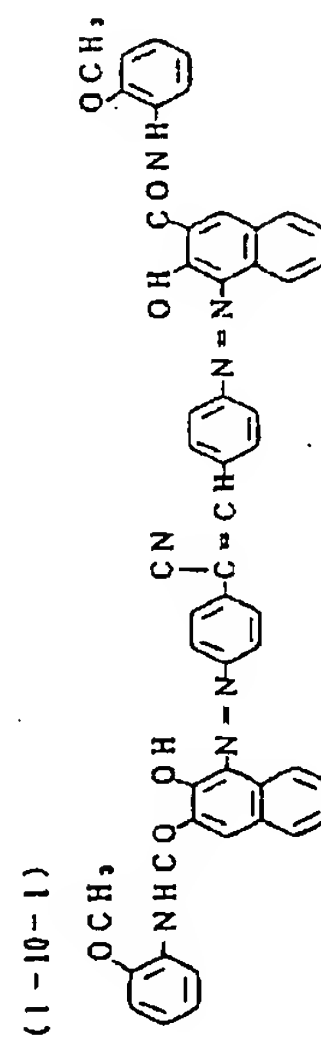
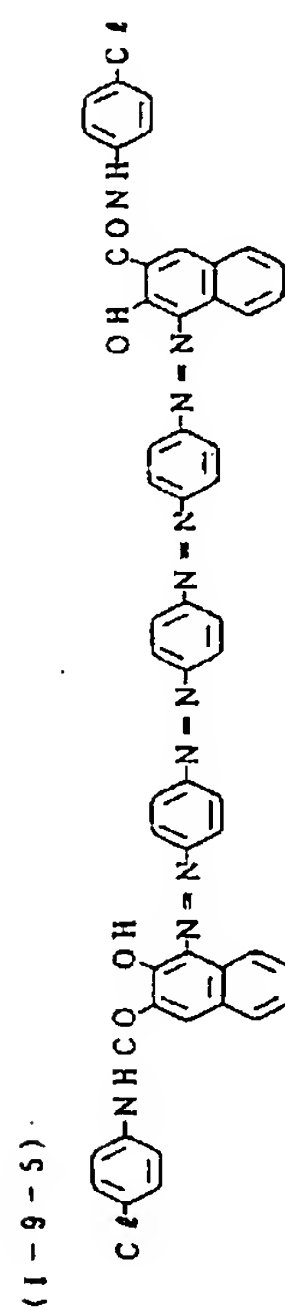
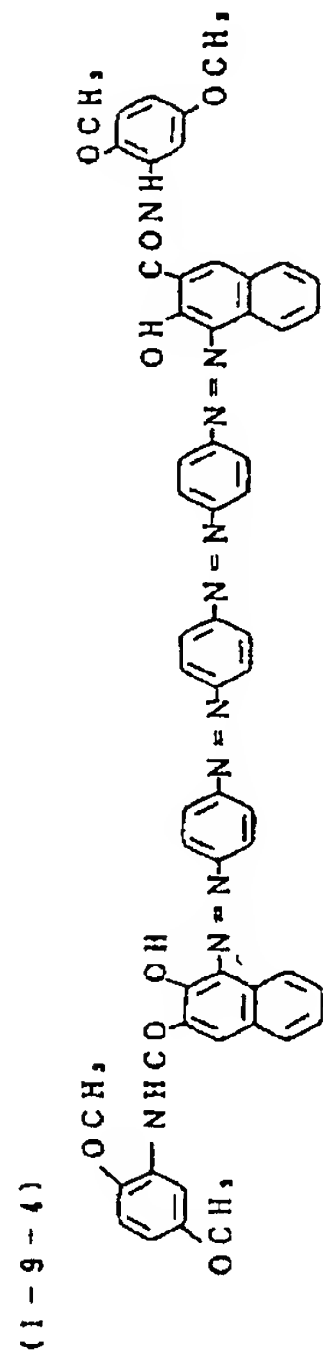
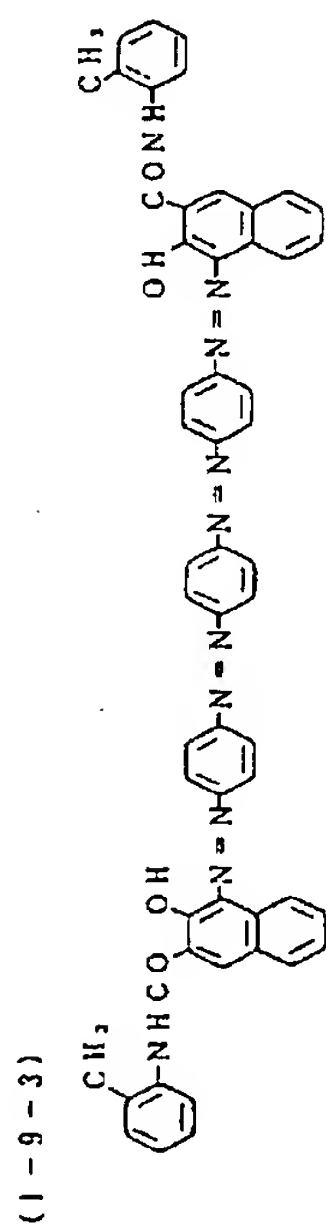
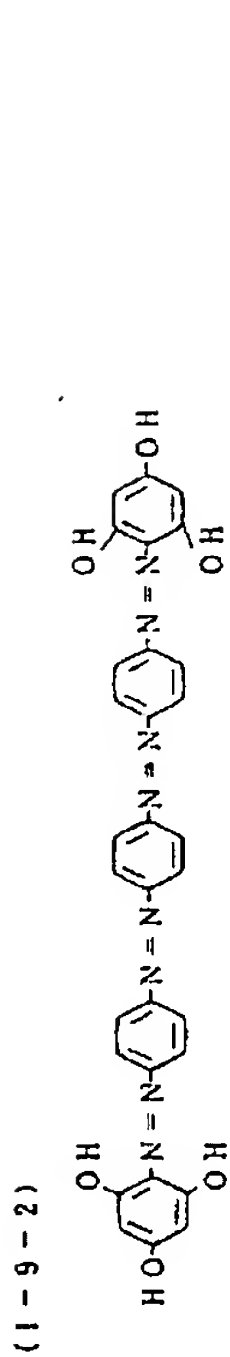
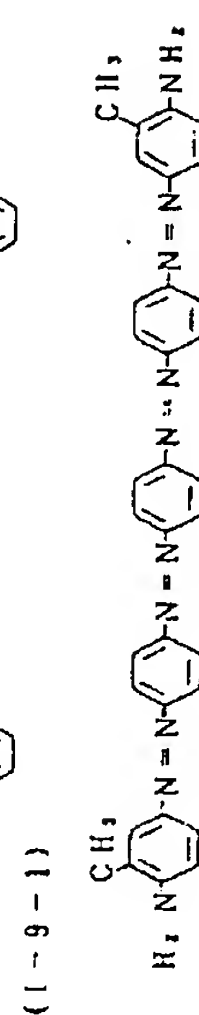
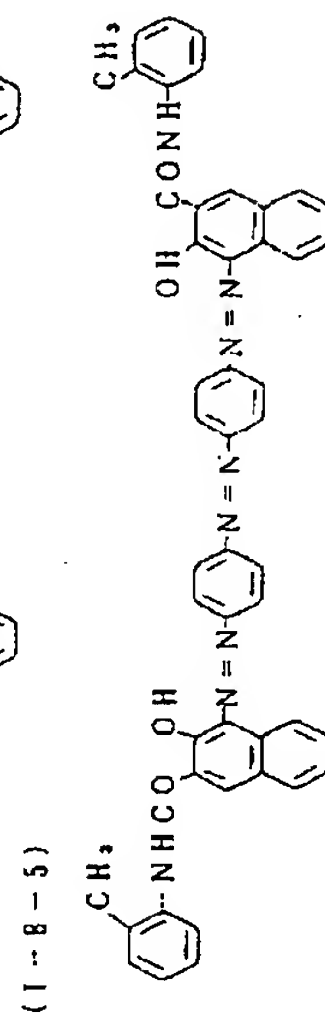
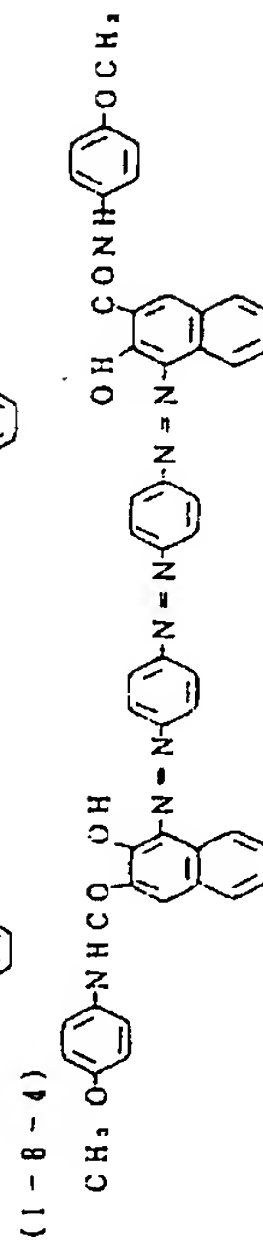
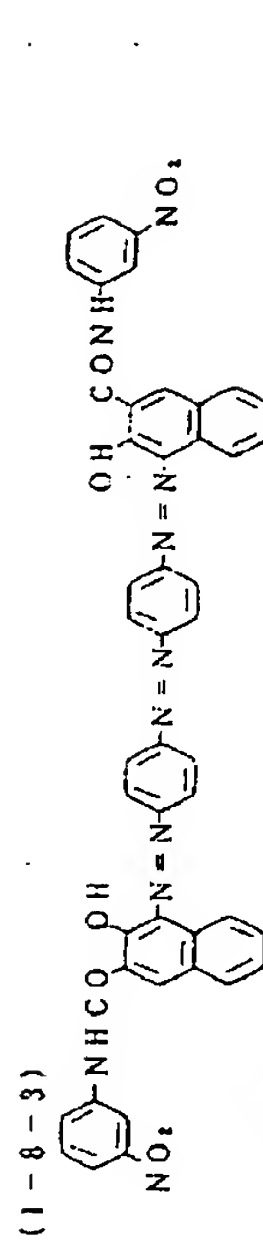
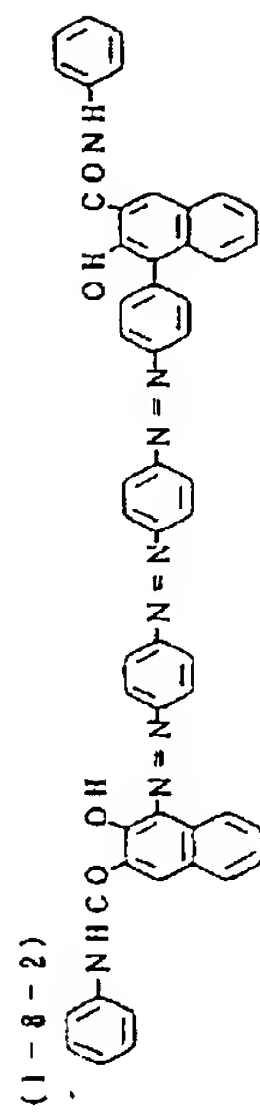
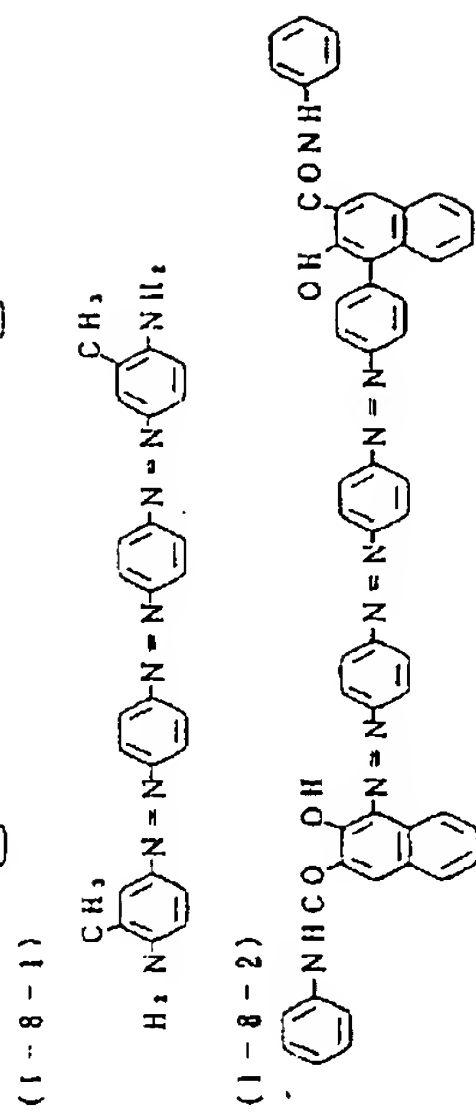
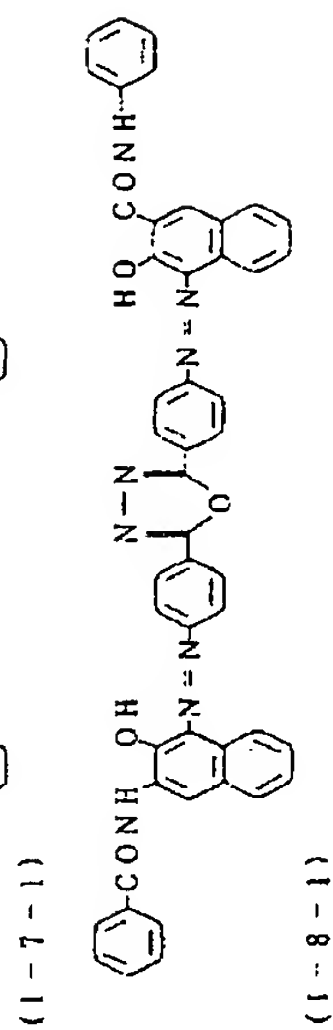
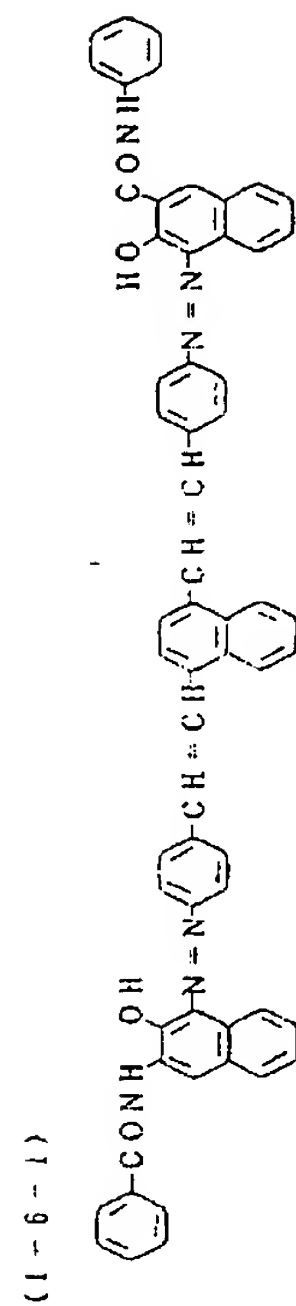


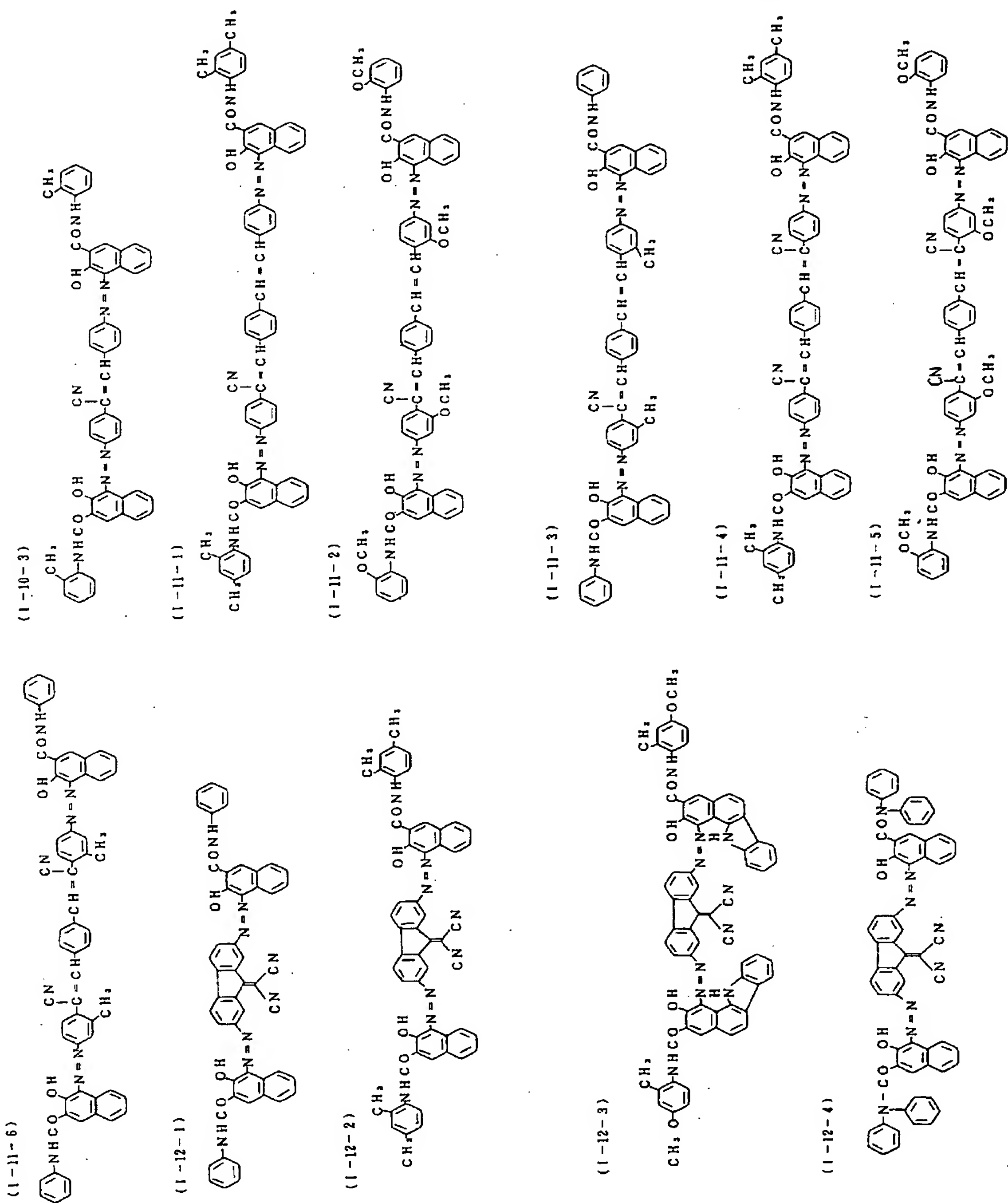
(1-4-1)



(1-5-1)

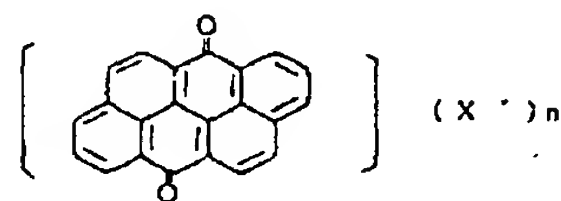






また、多環キノン顔料としては次の一般式(II)の化合物が挙げられる。

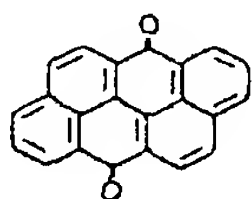
一般式(II)



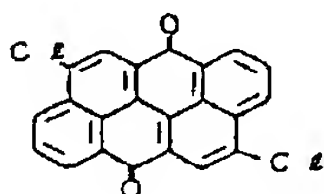
(この一般式中、X'はハロゲン原子、ニトロ基、シアラ基、アシル基又はカルボキシル基を表し、nは0~4の整数を表す。)

具体例は次の通りである。

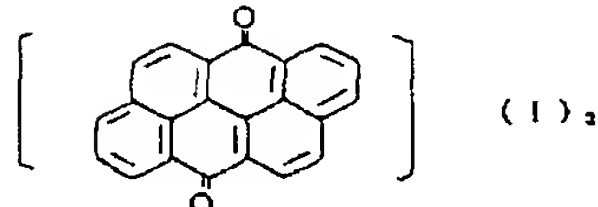
(II-1)



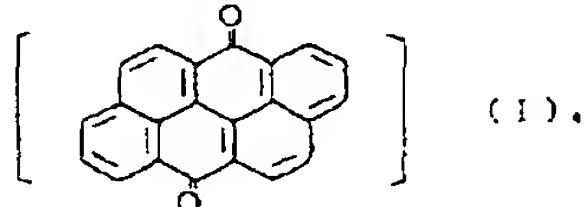
(II-2)



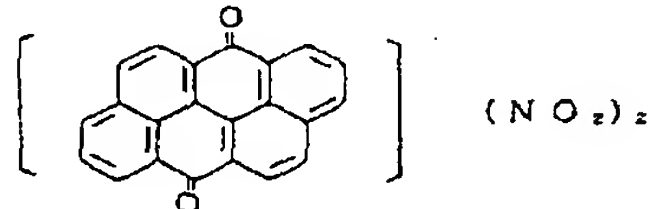
(II-7)



(II-8)

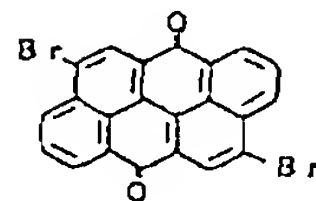


(II-9)

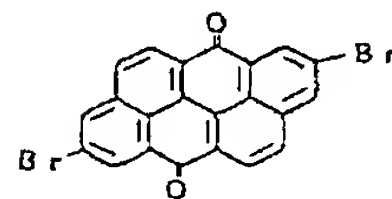


本発明の感光体において、機能分離型とする場合に使用されるキャリア輸送物質としては、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、イミダゾロン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ビスイミダゾリ

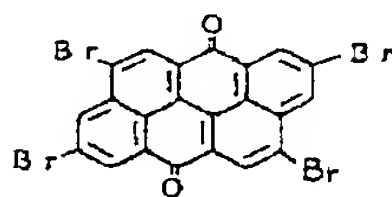
(II-3)



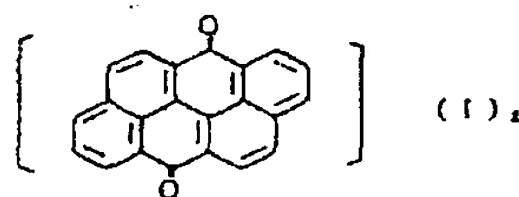
(II-4)



(II-5)



(II-6)



ジン誘導体、スチリル化合物、ヒドラゾン化合物、ピラゾリン誘導体、オキサゾロン誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、キナゾリン誘導体、ベンゾフラン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、アミノスチルベン誘導体、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリ-1-ビニルピレン、ポリ-9-ビニルアントラセン等が挙げられる。

本発明の感光体の感光層を構成するためには、上記キャリア発生物質をバインダー中に分散せしめた層を導電性支持体上に設ければよい。あるいはこのキャリア発生物質とキャリア輸送物質とを組み合わせ、積層型若しくは分散型のいわゆる機能分離型感光層を設けても良い。機能分離型感光層とする場合、通常は第6図~第11図のようにする。すなわち、第6図に示す層構成は、導電性支持体1上に本発明に係るチクニルフタロシアニンを含むキャリア発生層2を形成し、これに上記キャリア輸送物質を含有するキャリア輸送層3を積層して感光層4を形成したものであり、第

7図はこれらのキャリア発生層2とキャリア輸送層3を逆にした感光層4'を形成したものであり、第8図の層構成は第5図の層構成の感光層4と導電性支持体1の間に中間層5を設け、第9図は第7図の層構成の感光層4'と導電性支持体1との間に中間層5を設け、それぞれ導電性支持体1のフリーエレクトロンの注入を防止するようにしたものであり、第10図の層構成は本発明に係るチタニルフタロシアニンを主とするキャリア発生物質6とこれと組み合わせられるキャリア輸送物質7を含有する感光層4''を形成したものであり、第11図の層構成はこの感光層4''と導電性支持体1との間に上記の中間層5を設けたものである。

二層構成の感光層を形成する場合におけるキャリア発生層2は、次の如き方法によって設けることができる。

- (イ) キャリア発生物質を適当な溶剤に溶解した溶液あるいはこれにバインダーを加えて混合溶解した溶液を塗布する方法。
- (ロ) キャリア発生物質をボールミル、ホモミキ

形成能を有する高分子重合体が好ましい。こうした重合体としては、例えば次のものを挙げることができるが、勿論これらに限定されるものではない。

- a) ポリカーボネート
- b) ポリエステル
- c) メタクリル樹脂
- d) アクリル樹脂
- e) ポリ塩化ビニル
- f) ポリ塩化ビニリデン
- g) ポリスチレン
- h) ポリビニルアセテート
- i) スチレン-ブタジエン共重合体
- j) 塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体
- k) 塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体
- l) 塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体
- m) シリコン樹脂
- n) シリコン-アルキッド樹脂
- o) フェノール-ホルムアルデヒド樹脂

サー等によって分散媒中で微細粒子とし、必要に応じてバインダーを加えて混合分散して得られる分散液を塗布する方法。

これらの方法において超音波の作用下に粒子を分散させると、均一分散が可能になる。

キャリア発生層の形成に使用される溶剤あるいは分散媒としては、n-ブチルアミン、ジエチルアミン、エチレンジアミン、イソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、トリエチレンジアミン、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、ジクロロメタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、酢酸エチル、酢酸ブチル、ジメチルスルホキシド等を挙げることができる。

キャリア発生層若しくはキャリア輸送層の形成にバインダーを用いる場合に、このバインダーとしては任意のものを用いることができるが、特に疎水性でかつ誘電率が高い電気絶縁性のフィルム

- p) スチレン-^ルアキッド樹脂
- q) ポリ-N-ビニルカルバゾール
- r) ポリビニルブチラール
- s) ポリカーボネートZ樹脂

これらのバインダーは、単独あるいは2種以上の混合物として用いることができる。またバインダーに対するキャリア発生物質の割合は10~600重量%、好ましくは50~400重量%、キャリア輸送物質は10~500重量部とするのが良い。

このようにして形成されるキャリア発生層2の厚さは0.01~20 μ mであることが好ましいが、さらに好ましくは0.05~5 μ mである。キャリア輸送層の厚みは2~100 μ m、好ましくは5~30 μ mである。

上記キャリア発生物質を分散せしめて感光層を形成する場合においては、当該キャリア発生物質は2 μ m以下、好ましくは1 μ m以下の平均粒径の粉粒体とされるのが好ましい。すなわち、粒径が余り大きいと層中への分散が悪くなるとともに、粒子が表面に一部突出して表面の平滑性が悪

くなり、場合によっては粒子の突出部分で放電が生じたり、あるいはそこにトナー粒子が付着してトナーフィルミング現象が生じ易い。キャリア発生物質として長波長光（ $\sim 700\text{nm}$ ）に対して感度を有するものは、キャリア発生物質の中での熱励起キャリアの発生により表面電荷が中和され、キャリア発生物質の粒径が大きいとこの中和効果が大きいと思われる。従って、粒径を微小化することによってはじめて高抵抗化、高感度化が達成できる。

さらに、上記感光層には感度の向上、残留電位乃至反復使用時の疲労低減等を目的として、一種又は二種以上の電子受容物質を含有せしめることができる。ここに用いることのできる電子受容性物質としては、例えば無水コハク酸、無水マレイン酸、ジブロム無水コハク酸、無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、テトラブロム無水フタル酸、3-ニトロ無水フタル酸、4-ニトロ無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水メリット酸、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジ

メタン、o-ジニトロベンゼン、m-ジニトロベンゼン、1, 3, 5-トリニトロベンゼン、パラニトロベンゾニトリル、ピクリルクロライド、キノンクロロイミド、クロラニル、ブルマニル、ジクロロジシアノパラベンゾキノン、アントラキノン、ジニトロアントラキノン、9-フルオレニリデン〔ジシアノメチレンマロノジニトリル〕、ポリニトロ-9-フルオレニリデン〔ジシアノメチレンマロノジニトリル〕、ピクリン酸、o-ニトロ安息香酸、p-ニトロ安息香酸、3, 5-ジニトロ安息香酸、ペンタフルオロ安息香酸、5-ニトロサルチル酸、3, 5-ジニトロサルチル酸、フタル酸、メリット酸、その他の電子親和力の大きい化合物を挙げることができる。また、電子受容性物質の添加割合は、重量比でキャリア発生物質：電子受容物質は100:0.01~200、好ましくは100:0.1~100である。

なお、上記の感光層を設けるべき支持体1は金属板、金属ドラム又は導電性ポリマー、酸化インジウム等の導電性化合物若しくはアルミニウム、

パラジウム、金等の金属よりなる導電性薄膜を塗布、蒸着、ラミネート等の手段により、紙、プラスチックフィルム等の基体に設けて成るものが用いられる。接着層あるいはバリアー層等として機能する中間層としては、上記のバインダー樹脂として説明したような高分子重合体、ポリビニルアルコール、エチルセルローズ、カルボキシメチルセルローズなどの有機高分子物質又は酸化アルミニウムなどより成るものが用いられる。

上記のようにして本発明の感光体が得られるが、その特長は本発明において用いるチタニルフタロシアニンの感光波長域の極大値が $817\text{nm} \pm 5\text{nm}$ に存在するため、半導体レーザー用感光体として最適であること、このチタニルフタロシアニンは極めて結晶形が安定であり、他の結晶形への転移は起り難いことである。このことは上記した本発明のチタニルフタロシアニンの製造、性質のみならず、電子写真用感光体を製造するときや、その使用上でも大きな長所となるものである。

本発明は、以上説明したように、本発明による

独特のチタニルフタロシアニンをを用いたので、長波長域の光、特に半導体レーザー及びLEDに最適な感光波長域を有する感光体を得ることができる。また、本発明に係るチタニルフタロシアニンは、溶剤、熱、機械的歪力に対する結晶安定性に優れ、感光体としての感度、帯電能、電位安定性に優れるという特長を有する。

ホ. 実施例

以下、本発明の実施例を説明するが、まず本発明に係るチタニルフタロシアニンの合成例1、及び比較例の α 型チタニルフタロシアニンの合成例2及び3を示す。

（合成例1）

α 型チタニルフタロシアニン10部と、磨砕助剤として食塩5乃至20部、分散媒として（ポリエチレングリコール）10部をサンドグラインダーに入れ、60℃乃至120℃で7乃至15時間磨砕した。この場合、高温でグライングすると、 β 型結晶形を示し易くなり、また、分解し易くなる。容器より取り出し、水及びメタノールで磨砕助剤、分

攪媒を取り除いた後、2%の希硫酸水溶液で精製し、ろ過、水洗、乾燥して鮮明な緑味の青色結晶を得た。この結晶はX線回折、赤外線分光により、第1図の本発明のチタニルフタロシアニンであることが分った。

また、その赤外線吸収スペクトルは第4図の通りであった。なお、吸収スペクトルの極大波長(λ_{\max})は817nm \pm 5nmにあるが、これは α 型チタニルフタロシアニンの λ_{\max} = 830nmとは異なっている。

(合成例2)

フクロジニトリル40gと4塩化チタン18g及び α -クロロナフタレン500mlの混合物を窒素気流下240 ~ 250℃で3時間加熱攪拌して反応を完結させた。その後、濾過し、生成物であるジクロロチタニウムフタロシアニンを収得した。得られたジクロロチタニウムフタロシアニンと濃アンモニア水300mlの混合物を1時間加熱還流し、目的物であるチタニルフタロシアニン18gを得た。生成物はアセトンにより、ソックスレー抽出器で

充分洗浄を行った。この生成物は第2図に示した α 型チタニルフタロシアニンであった。

(合成例3)

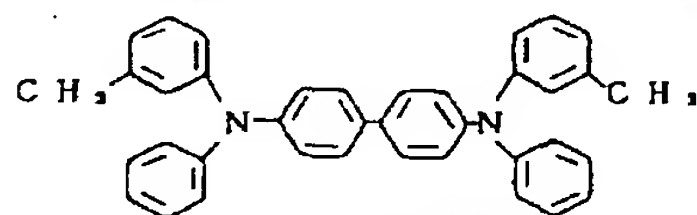
合成例2のチタニルフタロシアニンをアシッドペースト処理し、第3図のスペクトルの α 型チタニルフタロシアニンを得た。

実施例1

合成例1の本発明のチタニルフタロシアニン1部、分散用バインダー樹脂、ポリビニルブチラル樹脂(「XYHL」ユニオン・カーバイド社製)1部、テトラヒドロフラン100部を超音波分散機を用いて15分間分散した。得られた分散液をワイヤーバーで、アルミニウムを蒸着したポリエステルフィルムよりなる導電性支持体上に塗布して、厚さ0.2 μ mの電荷発生層を形成した。

一方、下記構造を有する化合物3部とポリカーボネート樹脂(「バンライトL-1250」帝人化成社製)4部を1, 2-ジクロロエタン30部に溶解し、得られた溶液を前記電荷発生層上に塗布し乾燥して、厚さ18 μ mの電荷輸送層を形成し、以っ

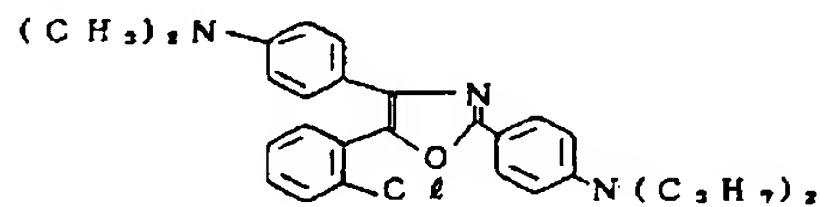
て本発明の電子写真感光体を作成した。



(化合物例1)

実施例2

実施例1の電荷輸送物質にかえて、下記構造の電荷輸送物質を用いた他は、実施例1と同様の電子写真感光体を作成した。この感光体の分光感度分布は第5図の如くに長波長感度が良好であった。



(化合物例2)

比較例1

実施例1において、電荷発生物質として第2図に示したX線回折スペクトル図を有する電荷発生

物質(合成例2のもの)を用いた他は、実施例1と同様にして比較用感光体1を作成した。

比較例2

実施例1において、電荷発生物質として第3図に示したX線回折スペクトル図を有する電荷発生物質(合成例3のもの)を用いた他は、実施例1と同様にして比較用感光体2を作成した。

実施例3

アルミニウム箔をラミネートしたポリエステル上に、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体(エスレックMF-10、積水化学工業社製)よりなる厚さ0.1 μ mの中間層を形成した。

次いで、CGMとして本発明のチタニルフタロシアニンをボールミルで24時間粉碎し、ポリカーボネート樹脂(バンライトL-1250、帝人化成社製)を6重量%含有する1, 2-ジクロロエタン溶液をチタニルフタロシアニン/ポリカーボネート樹脂=30/100(重量比)になるように加えて、更にボールミルで24時間分散した。この分散液にCTM(化合物例1)をポリカーボネート樹脂

に対して75重量%を添加し、更にモノクロルベンゼン/1, 2-ジクロロエタン=3/7 (体積比) になるように調製したものを前記中間層上にスプレー塗布方法により塗布し、厚さ20 μ mの感光層を形成し、本発明の感光体試料を得た。

実施例4

アルミニウム箔をラミネートしたポリエステルフィルム上に、実施例1と全く同様の中間層を形成した。

次いでCTM (化合物例2) /ポリカーボネート樹脂 (パンライトL-1250、帝人化成社製) = 60/100 (重量比) を16.5重量%含有する1, 2-ジクロロエタン溶液を前記中間層上にディップ塗布、乾燥して、15 μ m厚のCTLを得た。

次いでCGMとして本発明のチタニルフクロシアニンをボールミルで24時間粉碎し、ポリカーボネート樹脂 (パンライトL-1250、帝人化成社製) を6重量%含有する1, 2-ジクロロエタン溶液をチタニルフクロシアニン/ポリカーボネート樹脂=30/100 (重量比) になるように加えて、更

にボールミルで24時間分散した。この分散液にCTM (化合物例2) をポリカーボネート樹脂に対して75重量%を添加し、更にモノクロルベンゼンを加えてモノクロルベンゼン/1, 2-ジクロロエタン=3/7 (体積比) になるように調製したものを前記中間層上にスプレー塗布方法により塗布し、厚さ5 μ mの感光層を形成し、本発明の感光体試料を得た。

こうして得られた各感光体を静電試験機「EPA-8100」(川口電気製作所製) に装着し、以下の特性試験を行った。

「エレクトロメータSP-428型」(川口電気製作所製) を用いて、その電子写真特性を調べた。即ち、感光体表面を帯電電圧-6K又は+6^Kボルトで5秒間帯電させた時の受容電位 V_A (ボルト) と、5秒間暗減衰させた後の電位 V_i (初期電位ボルト) を1/2に減衰させるに必要な露光量 $E_{1/2}$ (ルクス・秒) と、暗減衰率(D. D. = $(V_A - V_i) / V_i \times 100$ (%) とを測定した。

次に、帯電電圧に-6KV又は+6KVの電圧を

印加して、5秒間コロナ放電により感光層を帯電した後、5秒間放置 (このときの電位を初期電位と称する。) し、次いで感光層表面における光強度が5 $\text{erg/cm}^2 \cdot \text{sec}$ となる状態でキセノンランプの光を分光し、780nmの波長光を照射し、初期電位を+600又は-600ボルトから+300又は-300ボルトに減衰させるに必要な露光量、 $E_{1/2}$ (erg/cm^2) を測定した。

結果を次の表-1にまとめて示した。

表 - 1

	V_A (V)	V_i (V)	$E_{1/2}$ (lux · sec)	D. D. (%)	$E_{1/2}$ (erg/cm ²)
実施例1	-650	-475	0.3	26.9	1.5
" 2	-800	-640	0.4	20.0	2.1
比較例1	-250	-50	-	80.0	-
" 2	-400	-150	2.1	62.5	-
実施例3	750	530	0.7	29.3	3.5
" 4	890	650	1.0	27.0	4.3

この結果から、本発明に基く感光体は、長波長感度が高く、繰返し使用時の電位安定性、帯電能

にすぐれていることが分る。

次に、反転現像プロセスに適用した例を説明する。

以上述べた実施例1~4及び比較例1、2の6種類の感光体をレーザープリンターLP-3010 (小西六写真工業製) の改造機に装着し、正又は負帯電でそれぞれ正又は負のトナーを含む二成分現像剤を用いて反転現像し、1000回の繰返し画像形成を行ない、それぞれの画像濃度、白地部の黒斑点の量を「○」、「△」、「×」の3段階で判定し、その結果を下記表-2に示した。なお光源としては半導体レーザー (780nm) 及びLED (680nm) を用いた。

表 - 2

	光源	画像濃度	白地部の黒斑点の量
実施例1	半導体レーザー	○	◎
" 2	"	◎	◎
" 3	LED	○	○
" 4	"	◎	○
比較例1	半導体レーザー	×	×
" 2	LED	×	×

但し、黒斑点の量は◎ 0個/cm²
 ○ 3個/cm² 以下
 × 3個/cm² 以上

画像濃度はサクラデンシトメーターPDA-65
 型で測定した。

◎ 反射濃度 1.0 以上
 ○ " 0.6 ~ 1.0
 × " 0.6 以下

このように、本発明による感光体は、反転現像
 に好適であることが分る。

IV. 図面の簡単な説明

図面は本発明を例示して説明するものであって、
 第1図は本発明のチタニルフタロシアニンのX
 線回折図、
 第2図、第3図はα型チタニルフタロシアニン
 の二例のX線回折図、
 第4図は本発明に基づく電荷発生層の吸収スペク
 トル
 第5図は本発明に基づく感光体の分光感度図、
 第6図、第7図、第8図、第9図、第10図及び

第11図は本発明の電子写真用感光体の層構成の
 具体例を示した各断面図
 である。

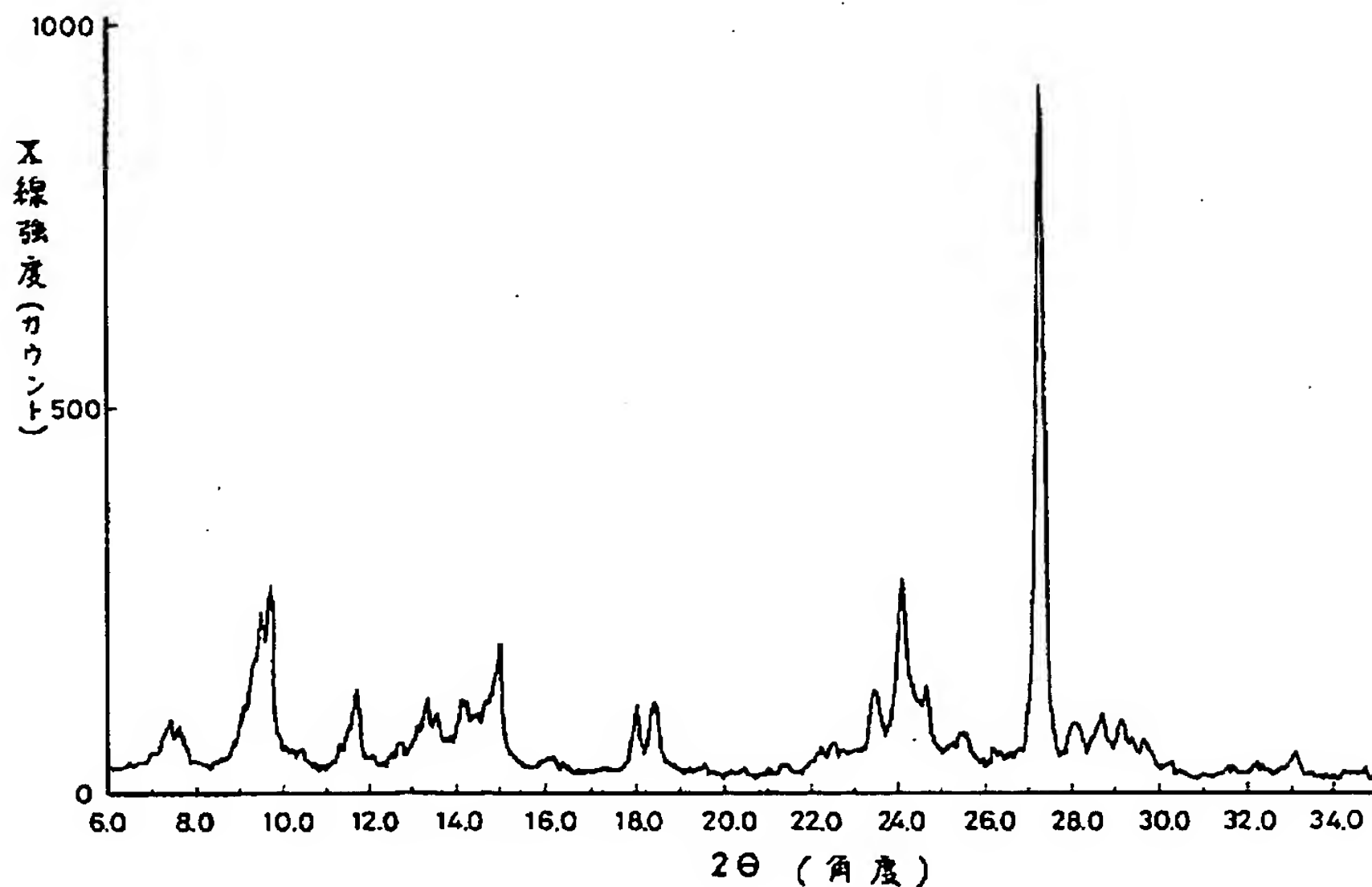
なお、図面に示す符号において、

- 1.....導電性支持体
- 2.....キャリア発生層
- 3.....キャリア輸送層
- 4、4'、4''.....感光層
- 5.....中間層

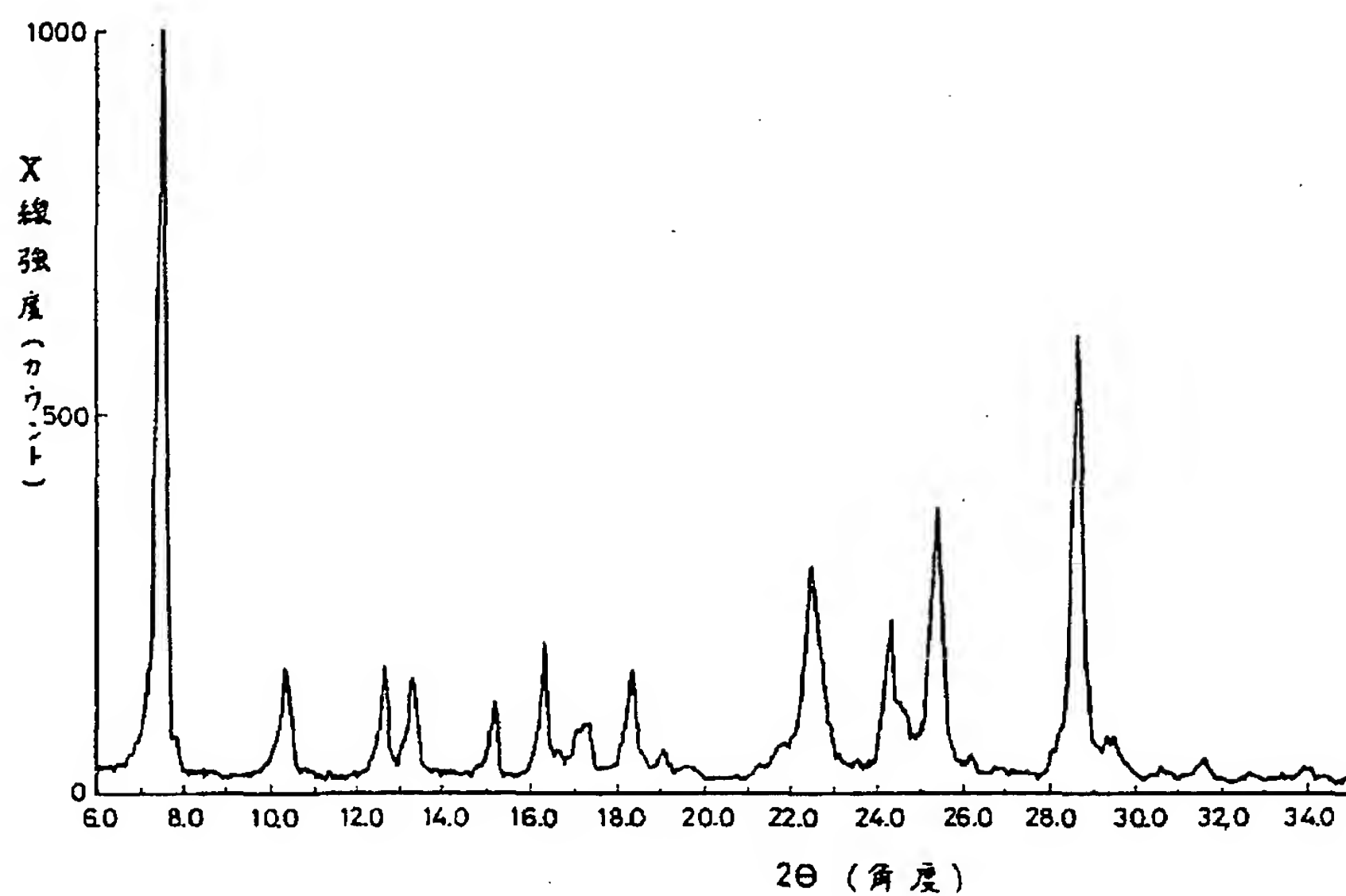
である。

代理人 弁理士 逢坂 宏

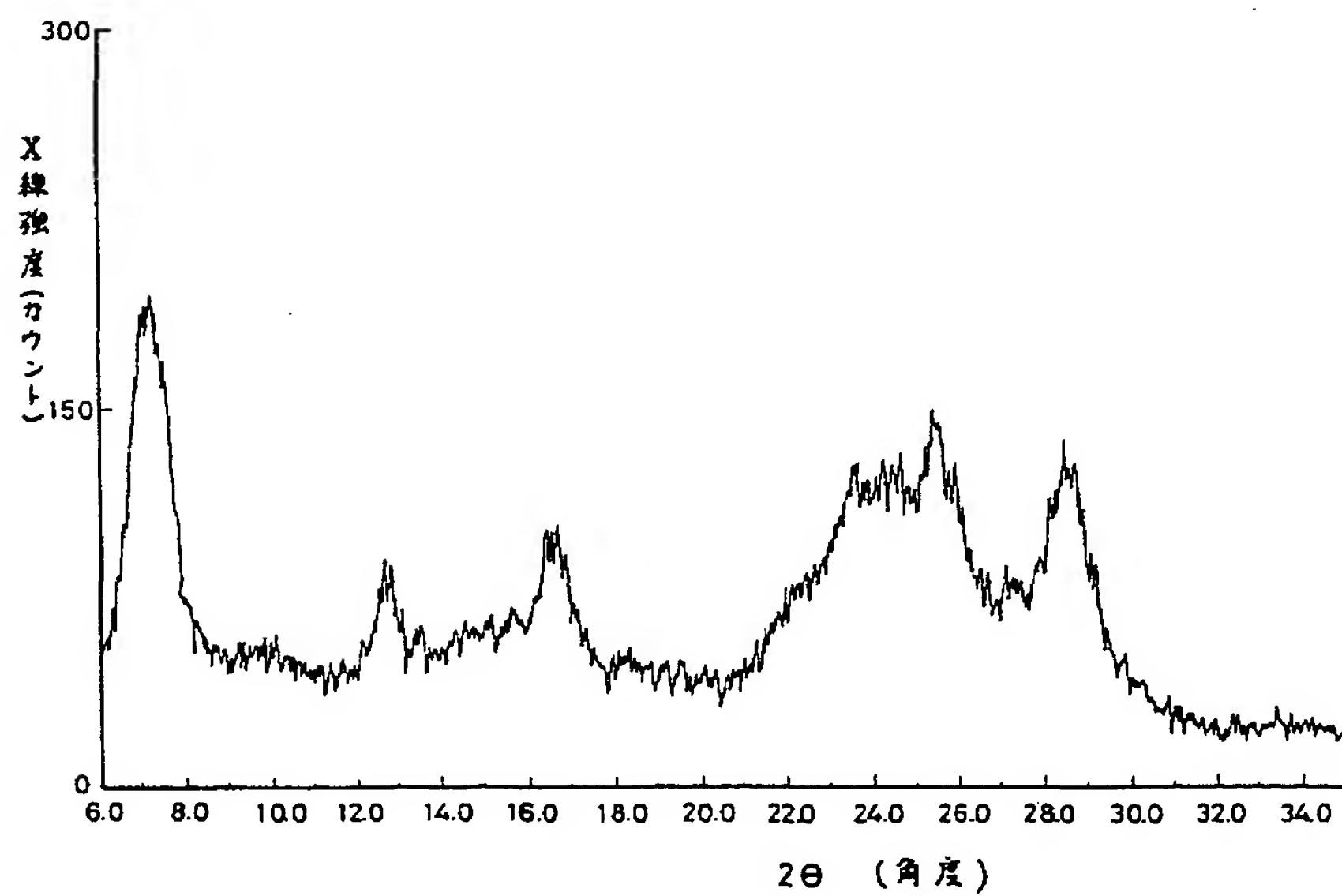
第 1 図



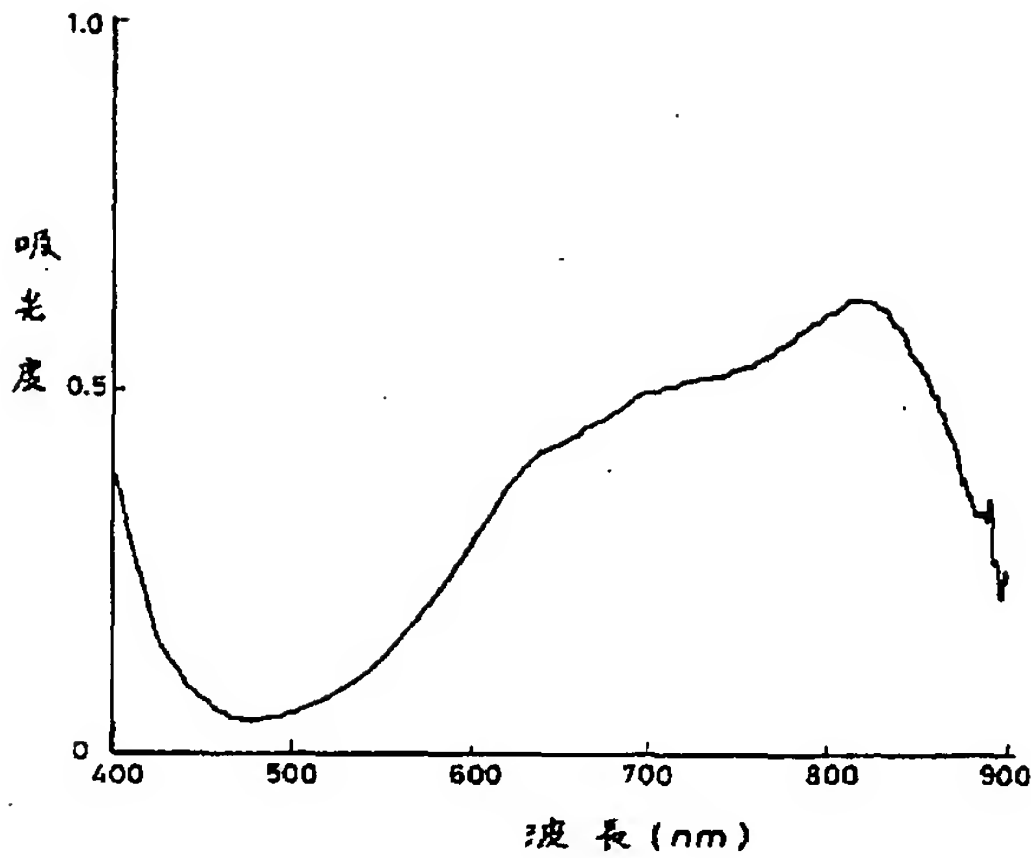
第 2 図



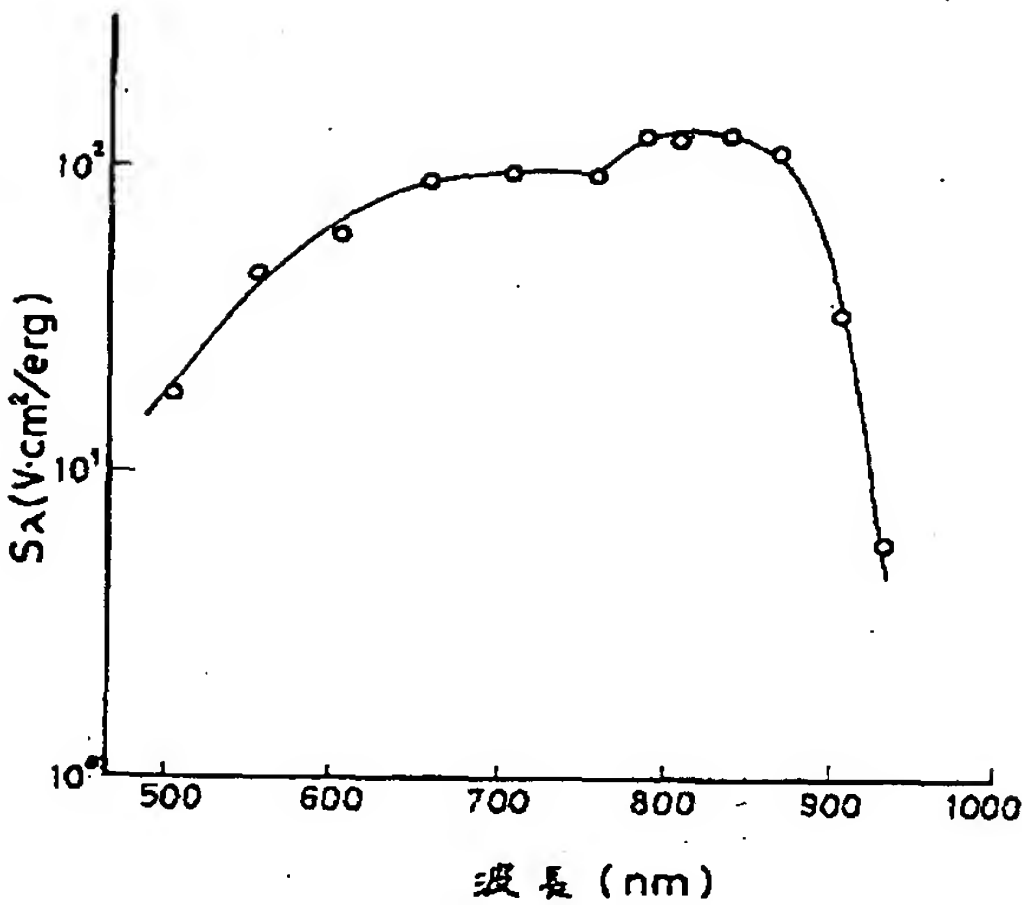
第 3 図



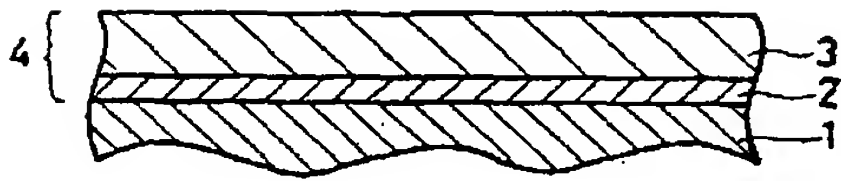
第 4 図



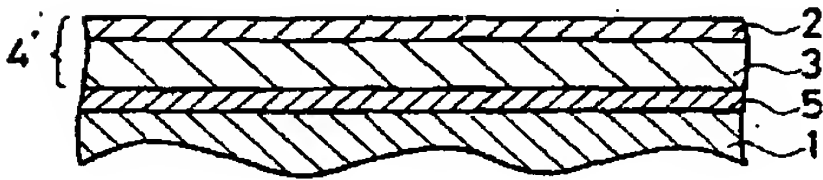
第 5 図



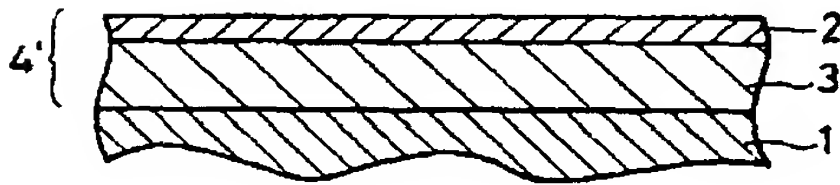
第 6 図



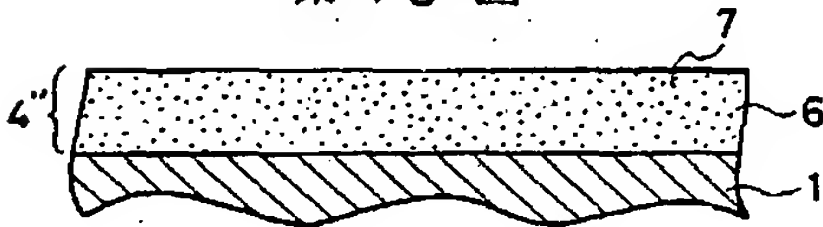
第 9 図



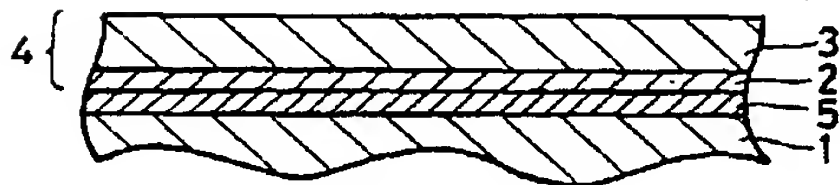
第 7 図



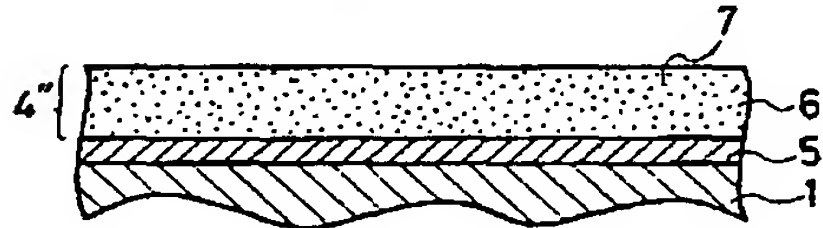
第 10 図



第 8 図



第 11 図



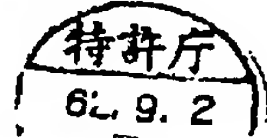
(自発) 手続補正書

昭和62年8月3日

特許庁長官 小川 邦夫 殿



1. 事件の表示
昭和62年 特許願第173640号
2. 発明の名称
感光体
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
住 所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
名 称 (127) 小西六写真工業株式会社
4. 代 理 人
住 所 東京都立川市柴崎町2-4-11 FINE ビル
T E L 0 4 2 5 - 2 4 - 5 4 1 1 00
氏 名 (7605) 弁理士 逢坂
5. 補正命令の日付 自発
6. 補正により増加する発明の数
7. 補正の対象
明細書の発明の詳細な説明の欄
8. 補正の内容



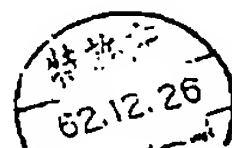
(自発) 手続補正書

昭和62年12月26日

特許庁長官 小川 邦夫 殿



1. 事件の表示
昭和62年 特許願第173640号
2. 発明の名称
感光体
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
住 所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
名 称 (127) コニカ株式会社
(昭和62年12月11日付にて一括名称変更届提出済)
4. 代 理 人
住 所 東京都立川市柴崎町2-4-11 FINE ビル
T E L 0 4 2 5 - 2 4 - 5 4 1 1 00
氏 名 (7605) 弁理士 逢坂
5. 補正命令の日付
6. 補正により増加する発明の数
7. 補正の対象
明細書の発明の詳細な説明の欄
8. 補正の内容



- (1). 明細書第44頁下から7行目の「+6に」を「+6K」と訂正します。
- (2). 同第44頁下から2行目の「 $(V_A - V_I) / V_I \times 100 (\%)$ 」を「 $(V_A - V_I) / V_I \times 100 (\%)$ 」と訂正します。
- (3). 同第45頁下から9行目の「 $E_I / 2 (erg / cm)$ 」を「 $E_{\text{量}} (erg / cm)$ 」と訂正します。
- (4). 同第46頁10行目の「 \circ 」、「 Δ 」を「 \odot 」、「 \bigcirc 」と訂正します。

- 以 上 -

- (1). 明細書第2頁末行の「ポリ-Nビニル」を「ポリ-N-ビニル」と訂正します。
- (2). 同第44頁末行の「帯電気」を「帯電器」と訂正します。

- 以 上 -

(自発) 手続補正書

通

昭和63年10月7日

特許庁長官 吉田文毅 殿

1. 事件の表示

昭和62年 特許願第173640号

2. 発明の名称

感光体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

名 称 (127) コニカ株式会社

4. 代 理 人

昭和62年12月に日名称変更済(一括)

住 所 東京都立川市柴崎町2-4-11 FINE ビル

☎ 0425-24-5411 内

氏 名 (7605) 弁理士 遠 坂



5. 補正命令の日付 自発

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

8. 補正の内容

(1). 明細書第7頁下から2行目の「主要なピーク」を「主要なピーク(ノイズとは異なる鋭角な突出部)」と訂正します。

(2). 同第12頁1行目の「 κ 」型のチタニル又は無金属フタロシアニン」を「 κ 」型の無金属フタロシアニン、又は各種結晶型(α 型、 β 型等)のチタニルフタロシアニン等が挙げられる。」と訂正します。

(3). 同第35頁3~10行目の「キャリア発生物質……達成できる。」を削除します。

(4). 同第15~16行目の「(ポリエチレングリコール)」を「アセトフェノン」と訂正します。

- 以 上 -



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第6部門第2区分
【発行日】平成7年(1995)4月25日

【公開番号】特開平1-17066
【公開日】平成1年(1989)1月20日
【年通号数】公開特許公報1-171
【出願番号】特願昭62-173640
【国際特許分類第6版】
G03G 5/06 371 9221-2H

手続補正書

平成6年6月21日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

特願昭62-173640号

2. 発明の名称

感光体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

コニカ株式会社

4. 代理人

東京都千代田区神田佐久間町1-14

(7900) 宇高 克己

5. 補正の対象

(1) 発明の名称

(2) 特許請求の範囲

(3) 発明の詳細な説明

(4) 図面の簡単な説明

6. 補正の内容

- (1) 発明の名称を「画像形成方法」と補正する。
- (2) 特許請求の範囲を別紙の通り補正する。
- (3) 明細書第1ページ下第7行目の「電子写真用感光体」を、「電子写真用感光体の画像形成方法」と補正する。
- (4) 明細書第1ページ下第4行目の「感光体」を、「感光体を用いた画像形成方法」と補正する。
- (5) 明細書第6ページ第4行目の「起し易い」を、「起し易い(白地部の黒斑点の発生し易い)」と補正する。
- (6) 明細書第6ページ第8行目～第7ページ第2行目の「以上……ある。」を、「本発明の目的は、反転現像を用いる電子写真プロセスにおいて、繰り返し

反転現像を行った場合にも、地カブリが起き難く(白地部の黒斑点の発生が少ない)、又、充分な画像濃度を与える画像形成方法を提供することにある。」と補正する。

(7) 明細書第7ページ第4行目～第8ページ第3行目の「即ち、……有する。」を「即ち、本発明は、CuK特性X線(波長1.541Å)に対するブラッグ角2θの最大ピークが27.3度±0.2度にあるチタニウムフタロシアニンを含む電子写真用感光体を帯電させた後、反転現像し、反転画像を形成することを特徴とする画像形成方法に係るものである。

尚、本発明の好ましい態様としては、該フタロシアニンが、該ブラッグ角2θにおいて、27.3度±0.2度に最大ピークを有し、更に9.5度±0.2度にピークを有することを特徴とする画像形成方法が挙げられる。」と補正する。

(8) 明細書第40ページ第8行目「合成例1」を、「〔電子写真感光体1の作成〕

合成例1」と補正する。

(9) 明細書第41ページ第1行目の「感光体」を、「感光体1」と補正する。

(10) 明細書第41ページ第7行目の「実施例2」を、「〔電子写真感光体2の作成〕」と補正する。

(11) 明細書第41ページ第8行目の「実施例1」を、「電子写真感光体1」と補正する。

(12) 明細書第41ページ第9～10行目の「実施例……した。」を、「電子写真感光体1と同様の電子写真感光体2を作成した。」と補正する。

(13) 明細書第41ページ第18行目の「比較例1」を、「〔比較電子写真感光体1の作成〕」と補正する。

(14) 明細書第42ページ第1～2行目の「実施例1……した。」を、「電子写真感光体1と同様にして比較電子写真感光体1を作成した。」と補正する。

(15) 明細書第42ページ第3行目の「比較例2」を、「〔比較電子写真感光体2の作成〕」と補正する。

(16) 明細書第42ページ第4行目の「実施例1」を、「電子写真感光体1の作成」と補正する。

(17) 明細書の第42ページ第6～7行目の「実施例……した。」を、「電子写真感光体1と同様に比較電子写真感光体2を作成した。」と補正する。
 (18) 明細書の第42ページ第8行目の「実施例3」を、「(電子写真感光体3の作成)」と補正する。
 (19) 明細書第43ページ第5行目の「感光体試料」を、「電子写真感光体3」と補正する。
 (20) 明細書第43ページ第8行目の「実施例1」を、「電子写真感光体1」と補正する。
 (21) 明細書第44ページ第8行目の「感光体試料」を、「電子写真感光体4」と補正する。
 (22) 明細書第44ページ第20行目の「帯電気」を、「帯電器」と補正する。
 (23) 明細書第45ページの表-1における左欄の「実施例1」を、「電子写真感光体1」と補正する。
 (24) 明細書第45ページの表-1における左欄の「比較例1」を、「比較電子写真感光体1」と補正する。
 (25) 明細書第45ページの表-1における左欄の「実施例3」を、「電子写真感光体3」と補正する。
 (26) 明細書第46ページ第4行目の「実施例……比較例」を、「電子写真感光体1～4及び比較電子写真感光体」と補正する。
 (27) 明細書第46ページの表-2における左欄の「実施例1」を、「電子写真感光体1」と補正する。
 (28) 明細書第46ページの表-2における左欄の「比較例1」を、「比較電子写真感光体1」と補正する。
 (29) 明細書第47ページ第9～10行目の「この……分かる。」を、「このように、本発明の画像形成方法によれば、多数回繰り返し画像形成を行っても、それぞれの画像濃度、白地部の黒斑点の量において良好な結果が得られる。」と補正する。
 (30) 明細書第47ページ第13行目の「本発明の」を、「本発明に使用される」と補正する。

(31) 明細書第47ページ第19行目の「本発明に基く」を、「本発明に使用される」と補正する。
 (32) 明細書第48ページ第1行目の「本発明の」を、「本発明に使用される」と補正する。

【特許請求の範囲】

1. CuK特性X線(波長1.541Å)に対するブラッグ角 2θ の最大ピークが 27.3 ± 0.2 度にあるチタニルフタロシアニンを含有する電子写真用感光体を帯電させた後、反転現像し、反転画像を形成することを特徴とする画像形成方法。
2. フタロシアニンが、ブラッグ角 2θ において、 27.3 ± 0.2 度に最大ピークを有し、更に 9.5 ± 0.2 度にピークを有することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の画像形成方法。